

纳米二氧化钛负载不同金属化合物催化合成龙脑的研究

王忠龙¹, 杨天其², 张加研^{1*}, 田珩¹

(1. 西南林业大学材料工程学院, 云南昆明 650224; 2. 大理市总工会职工学校, 云南大理 671000)

摘要 [目的] 研究新催化剂催化 α -蒎烯酯化-皂化合成龙脑, 提高传统催化剂合成龙脑的产率和质量。[方法] 采用 TiO_2 对硅钨酸、氧化镧、硫酸铜进行负载作为催化剂, 在不同条件下用于传统方法催化合成龙脑, 考查催化剂催化最优反应条件。用 FT-IR 和 SEM 对催化剂表面和结构进行表征, 对硅钨酸/ TiO_2 和硫酸铜/ TiO_2 作为催化剂在最优条件下催化得到产品的组成进行 GC 检测分析。[结果] 25% 负载量的硅钨酸/ TiO_2 、15% 负载量的氧化镧/ TiO_2 、30% 负载量的硫酸铜/ TiO_2 在反应时间分别为 6、5、6 h, 反应温度为 80 °C 时效果最好, α -蒎烯转化率分别达到 86.32%、37.45%、87.14%, 龙脑产品产率分别达到 38.36%、14.83%、44.31%。以硅钨酸/ TiO_2 为催化剂在最优条件下合成龙脑产品中正龙脑相对含量为 50%, 正龙脑含量/异龙脑含量为 1.41。以硫酸铜/ TiO_2 为催化剂在最优条件下合成龙脑产品中正龙脑相对含量为 53.85%, 正龙脑含量/异龙脑含量为 2.38。[结论] 硫酸铜/ TiO_2 催化剂相比传统催化剂对龙脑产率和质量有更好的效果。

关键词 α -蒎烯; 酯化; TiO_2 ; 催化剂; 龙脑

中图分类号 S509.9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)08-009-04

Study on Synthesis of Borneol Catalyzed by Different Metal Compounds Supported on Titanium Dioxide

WANG Zhong-long¹, YANG Tian-qi², ZHANG Jia-yan^{1*} et al (1. College of Material Engineering, Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan 650224; 2. Dali General Labor Union Employees' University, Dali, Yunnan 671000)

Abstract [Objective] Borneol could be synthesized from α -Pinene by esterification-saponification method in new catalyst, the yield and quality of borneol in traditional catalyst could be improved in new catalyst. [Method] Borneol could be synthesized by traditional method using silicotungstic acid, lanthanum oxide and cupric sulfate supported on titanium dioxide in different conditions, the optimum conditions of the reaction in new catalyst were discussed. The surface and structure of catalyst were identified by means of FT-IR and SEM. The components of borneol in silicotungstic acid, cupric sulfate supported on titanium dioxide in the optimum conditions were detected by GC. [Result] As the optimum conditions were that the reaction time were 6, 5, 6 h and the reaction temperature was 80 °C in 25% of silicotungstic acid supported on titanium dioxide, 15% of lanthanum oxide supported on titanium dioxide and 30% cupric sulfate supported on titanium dioxide, the conversion of α -Pinene were up to 86.32%, 37.45%, 87.14% and the yield of borneol were up to 38.36%, 14.83%, 44.31%. Borneol content was 50% and the mass ratio of borneol to isborneol was 1.41 in the catalyst of silicotungstic acid supported on titanium dioxide in the optimum conditions. Borneol content was 53.85% and the mass ratio of borneol to isborneol was 2.38 in the catalyst of cupric sulfate supported on titanium dioxide in the optimum conditions. [Conclusion] The catalyst of cupric sulfate supported on titanium dioxide has the better effect than traditional catalyst on the yield and quality of borneol.

Key words α -Pinene; Esterification; Titanium dioxide; Catalyst borneol

冰片为无色透明或白色半透明的片状松脆结晶。它可以作为香料和医药使用。按生产途径来分, 龙脑可分为天然龙脑和合成龙脑。它有正龙脑和异龙脑 2 个差向异构体, 其中正龙脑具有较高的药用价值和经济价值, 异龙脑相比正龙脑毒性较高。天然龙脑主要从龙脑香科植物中提取而得, 资源稀少, 价格昂贵。用于合成龙脑的原料主要是松节油。松节油可以从松科植物中获得, 产量较大, 资源十分丰富, 而且制得的合成龙脑价格低廉。所以, 合成龙脑不仅可以解决天然龙脑相对短缺的问题, 而且可以使得龙脑生产走向产业化。以松节油、无水草酸以及硼酸酐为原料, 经酯化和皂化合成冰片是目前工业上生产冰片的主要途径^[1-2]。近几十年来, 对合成龙脑方法的研究越来越多, 并且龙脑对人的药理作用受到很大的关注, 研究也日益增多^[3-5]。现在用于合成龙脑的方法主要有直接催化水合法、有机镁化合物分解法、氯乙酸法、硼钛基复合催化法、樟脑还原法、生物合成法等^[6-12]。目前, 工厂主要采用的是硼酸酐催化 α -蒎烯酯化-皂化法合成龙脑。这个方法合成的龙脑中正龙脑含量较

低, 产率偏下, 生产中易发生爆炸, 安全性低, 易污染环境。

采用纳米 TiO_2 作为负载物分别负载硅钨酸、氧化镧、硫酸铜, 对传统的酯化反应中的硼酸酐催化剂进行改进^[13-14]。该方法反应条件相对温和, 操作安全, 设备腐蚀较小, 污染较少, 产率较高, 正龙脑含量较多, 是一种可用于冰片生产的新型的催化材料。

1 材料与方法

1.1 试验材料 α -蒎烯(经 GC 分析纯度为 98.27%, 云南林缘香料有限公司); 无水草酸(工业品, 云南林缘香料有限公司); 纳米 TiO_2 , 硅钨酸, 氧化镧, 硫酸铜, 氢氧化钠(分析纯, 上海国药集团有限公司)。

美国安捷伦 GC-7890A 气相色谱仪: 毛细管柱 30 m \times 320 μm \times 0.25 μm , 氢火焰检测器, 采用峰面积归一法计算各组分含量, 气室温度 200 °C, 检测器温度 300 °C, 柱温(程序升温) 80 °C(保温 1 min)以 10 °C/min 升温至 220 °C(保温 1 min), 分流比 50:1, 进样量 1 μl , N_2 为载气, 乙醇为溶剂; 美国 Varian 1000 FT-IR 光谱仪(KBr 压片); 日本 HITACHI S-3000N 扫描电子显微镜。

1.2 硅钨酸/ TiO_2 、氧化镧/ TiO_2 、硫酸铜/ TiO_2 的制备 称取一定量的干燥至恒重后的纳米 TiO_2 , 加入已配置好的一定浓度的硅钨酸水溶液、氧化镧浑浊液、硫酸铜水溶液, 在室温

基金项目 广西林产化学与工程重点实验室开放项目(GXFC12-09)。
作者简介 王忠龙(1988-), 男, 甘肃张掖人, 硕士研究生, 研究方向: 提取物化学与生物质化学品。* 通讯作者, 教授, 博士, 从事天然产物提取及加工方面的研究及教学。
收稿日期 2015-01-30

置于磁力搅拌仪上搅拌 24 h, 抽滤, 放入烘箱 100 °C 干燥 6 h, 研磨成细粉状之后于 550 °C 焙烧 3 h, 制得不同负载量的硅钨酸/TiO₂、氧化钨/TiO₂、硫酸铜/TiO₂ 催化剂。

1.3 催化剂表征 红外光谱表征采用美国 Varian 1000 FT-IR 光谱仪, KBr 压片。扫描电镜采用日本 HITACHI S-3000N 扫描电子显微镜。

1.4 龙脑合成 将 0.8 g 催化剂, 20 g α -蒎烯, 5 g 无水草酸加入 250 ml 三口烧瓶中, 加热搅拌回流, 滤去催化剂, 取少量处理后进行气相色谱分析, 而后水汽蒸馏蒸出轻油得到草酸龙脑酯, 加入 40 ml 浓度 19% NaOH 溶液皂化 5 h, 并且再次进行水汽蒸馏收集龙脑, 干燥后称取质量, 并且对产品进行气相色谱分析和红外分析。

1.5 产物 FT-IR 表征 FT-IR 检测在傅里叶红外光谱仪上进行, 所得产品的红外光谱如图 1 所示。由图 1 可知, 3 374 cm⁻¹ 是分子间氢键 O-H 的伸缩振动, 2 951 cm⁻¹ 是环上 CH₂ 的伸缩振动, 2 875 cm⁻¹ 是环上 CH 的伸缩振动, 1 663 cm⁻¹ 是 C=O 的伸缩振动, 1 454 cm⁻¹ 是 -OH 的伸缩振动, 1 055 cm⁻¹ 是 -CH-OH 的伸缩振动。

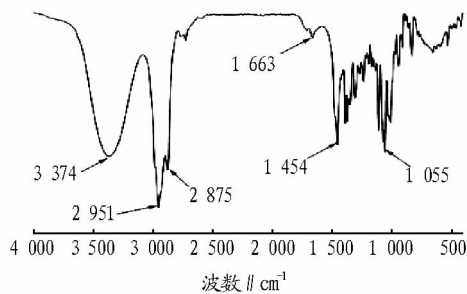


图 1 产品的红外光谱图

2 结果与分析

2.1 催化剂表征

2.1.1 FT-IR 检测结果分析。 用傅立叶红外光谱仪对硅钨酸/TiO₂、硫酸铜/TiO₂、氧化钨/TiO₂ 进行红外分析。已知硅钨酸的主要特征吸收峰是在 982、532 cm⁻¹ 等处, 而 TiO₂ 则在 3 419、1 630 cm⁻¹ 处都有其特征吸收峰存在。由图 2 可知, 硅钨酸/TiO₂ 主要特征吸收峰出现在 538、977、1 630、3 419 cm⁻¹, 硅钨酸/TiO₂ 与硅钨酸和 TiO₂ 的特征吸收峰基本吻合。硫酸铜/TiO₂ 主要特征吸收峰出现在 1 149、1 630、3 419 cm⁻¹, 其中 1 149 cm⁻¹ 处是 SO₄²⁻ 的吸收峰, 表明硫酸铜的存在, 1 630、3 419 cm⁻¹ 处是 TiO₂ 特征吸收峰。氧化钨/TiO₂ 主要特征吸收峰出现在 448、656、1 463、1 630、3 419 cm⁻¹, 其中 1 630、3 419 cm⁻¹ 处是 TiO₂ 特征吸收峰, 已知氧化钨的主要特征峰出现在 1 463、2 963 cm⁻¹, 氧化钨/TiO₂ 在 1 463 cm⁻¹ 处存在吸收峰, 但在 2 963 cm⁻¹ 左右未见吸收。综合来说, 硅钨酸/TiO₂、硫酸铜/TiO₂ 不仅很好地保存了 TiO₂ 的基本骨架特征吸收峰, 而且具备硅钨酸、硫酸铜的特征吸收峰, 说明硅钨酸/TiO₂、硫酸铜/TiO₂ 中硅钨酸、硫酸铜结构保持完好, 而氧化钨/TiO₂ 相较于前两者虽然保持 TiO₂ 结构, 但负载的氧化钨吸收峰不明显, 所以负载后结构不明显^[15]。

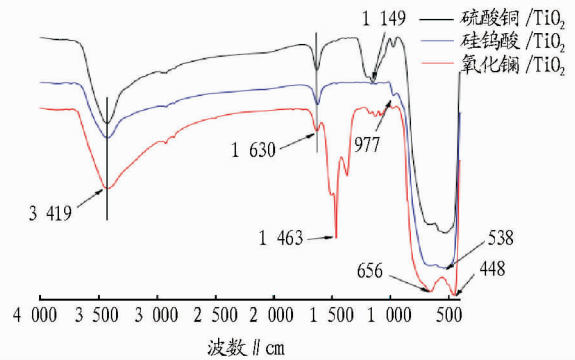


图 2 硅钨酸/TiO₂、硫酸铜/TiO₂、氧化钨/TiO₂ 红外光谱图

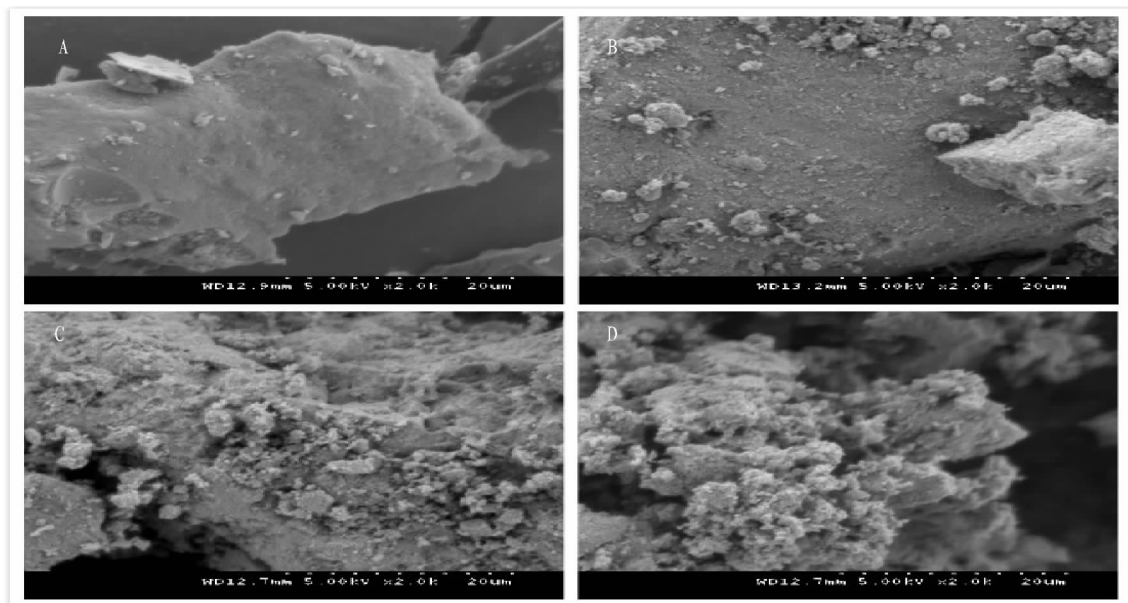
2.1.2 SEM 检测结果分析。 由图 3 可知, 在浓度 10% 硫酸铜/TiO₂ 上, 硫酸铜只有一小部分吸附在 TiO₂ 上, 吸附量很少, 而在浓度 30% 硫酸铜/TiO₂ 上则有相当数量的硫酸铜吸附在 TiO₂ 上, 它与硫酸铜产生相互作用, 吸附量相对较多, 吸附基本达到饱和。在浓度 35% 硫酸铜/TiO₂ 上, 硫酸铜大量地堆积在 TiO₂ 表面上, 硫酸铜过载, 造成吸附不均匀, 所以硫酸铜/TiO₂ 的最佳负载量为 30%。

2.2 酯化反应条件的选择

2.2.1 催化剂负载量对酯化反应的影响。 确保其他条件不变(温度 80 °C, 反应时间 6 h, 催化剂用量 0.8 g), 仅改变催化剂负载量, 研究催化剂负载量对酯化反应的影响。由图 4 可知, 随着催化剂负载量的不断增大, α -蒎烯转化率开始逐渐增大。这是由于吸附在 TiO₂ 上硅钨酸、氧化钨、硫酸铜数量不断增加, 进而可以充分与 α -蒎烯接触, 从而催化 α -蒎烯的性能不断增强。当硅钨酸/TiO₂、氧化钨/TiO₂、硫酸铜/TiO₂ 负载量分别为 25%、15%、30% 时, α -蒎烯转化率达到最大, 分别为 86.32%、38.76%、87.14%; 如果继续增加负载量, 那么 α -蒎烯转化率会逐渐减小, 这是由于 TiO₂ 吸附已达到饱和, TiO₂ 上数量不断增加的硅钨酸、氧化钨、硫酸铜堆积, 使得 α -蒎烯与催化剂接触时流动性减小, 外面的 α -蒎烯无法进入与催化剂反应。

由图 5 可知, 随着催化剂负载量不断增大, 产率不断增大, 这是由于在 TiO₂ 上数量不断增加的硅钨酸、氧化钨、硫酸铜与 α -蒎烯反应, 催化 α -蒎烯酯化生成草酸龙脑酯; 当硅钨酸/TiO₂、氧化钨/TiO₂、硫酸铜/TiO₂ 负载量分别为 25%、15%、30% 时, 龙脑产率增长率达到最大, 产率分别为 38.36%、13.71%、44.32%; 如果继续增加负载量, 那么龙脑产率增长变得缓慢, 这是由于负载已达到饱和, α -蒎烯无法充分地与催化剂中有效催化物接触, 导致 α -蒎烯异构化速率变低, 进而使得部分 α -蒎烯朝着生成草酸龙脑酯的方向转化, 所以龙脑产率还不断增加, 但是由于过载使得整体的转化速率下降, 故龙脑产率增长率变慢。由此可知, 硅钨酸/TiO₂、氧化钨/TiO₂、硫酸铜/TiO₂ 的最佳负载量分别为 25%、15%、30%。

2.2.2 反应时间对酯化反应的影响。 确保其他条件不变(负载量分别为 25%、15%、30% 的硅钨酸/TiO₂、氧化钨/TiO₂、硫酸铜/TiO₂ 用量皆为 0.8 g, 反应温度 80 °C), 仅改变



注:A. TiO_2 ; B. 10%的硫酸铜/ TiO_2 ; C. 30%的硫酸铜/ TiO_2 ; D. 35%的硫酸铜/ TiO_2 。

图3 硫酸铜/ TiO_2 的SEM图

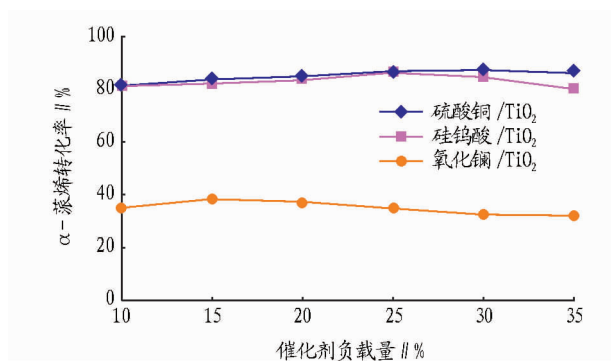


图4 α -蒎烯转化率曲线

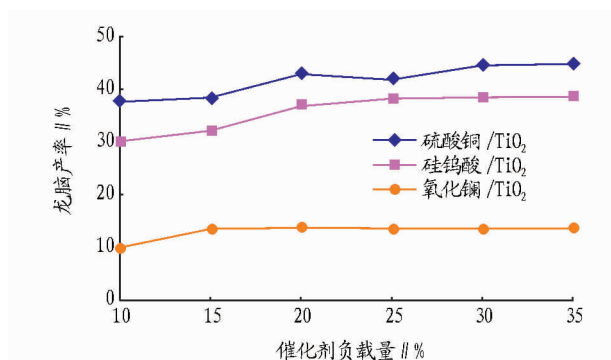


图5 龙脑产率曲线

酯化反应时间,研究反应时间对酯化反应的影响。由图6可知,随着反应时间的延长, α -蒎烯转化率不断增加,这是因为随着时间的不断增加, α -蒎烯可以在搅拌之下充分与催化剂接触;反应时间在4 h以后, α -蒎烯转化率变低,由于 α -蒎烯异构化在一定温度以上才可以大量进行,4 h以后 α -蒎烯已与催化剂基本作用完毕,而异构化温度又尚未达到,所以转化率变低。

由图7可知,随着反应时间的延长,龙脑产率开始逐渐增加,当反应时间在6 h之后,随着反应时间的延长,龙脑产

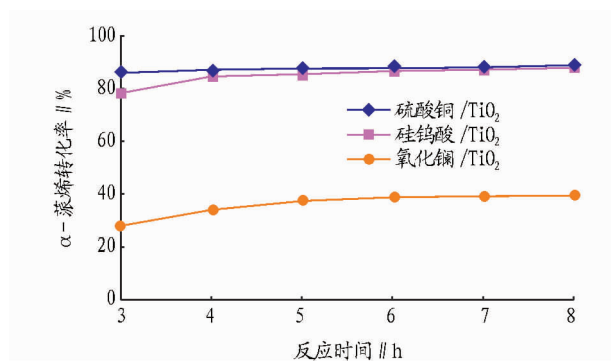


图6 α -蒎烯转化率曲线

率会有所下降。这可能是由于已生成的草酸龙脑酯部分分解。

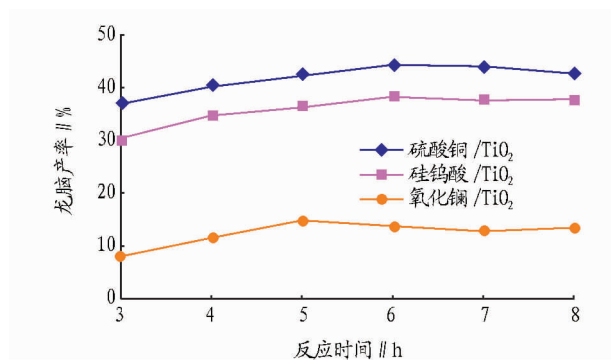


图7 龙脑产率曲线

由此可知,硅钨酸/ TiO_2 、氧化镧/ TiO_2 、硫酸铜/ TiO_2 的最佳酯化反应时间分别为6、5、6 h,此时 α -蒎烯转化率分别为86.32%、37.45%、87.14%,龙脑产率分别为38.36%、14.83%、44.31%。

2.2.3 反应温度对酯化反应的影响。确保其他条件不变(负载量分别为25%、15%、30%的硅钨酸/ TiO_2 、氧化镧/ TiO_2 、硫酸铜/ TiO_2 用量皆为0.8 g,反应时间为6 h),仅改变

反应温度,研究反应温度对酯化反应的影响。由图8可知,随着反应温度的不断增加, α -蒎烯转化率不断增加。这是由于温度的不断增加, α -蒎烯不断异构化,但转化率的增加不是很明显。这是因为 α -蒎烯异构化主要是在100℃以上时才会大量发生。

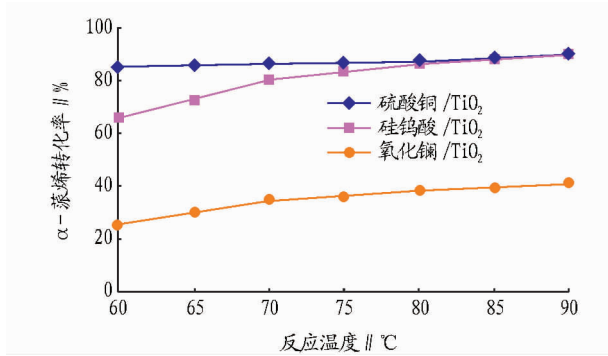


图8 α -蒎烯转化率曲线

由图9可知,随着反应温度的不断增加,龙脑产率不断增加。当温度达到80℃时,再增加反应温度,冰片产率增加较少。反应温度对龙脑的产率影响较大,温度过低时 α -蒎烯不能有效转化,温度过高则会使 α -蒎烯向着异构化的方向前进,从而使得产品中正龙脑含量过低,而有毒副作用的异龙脑含量增加。

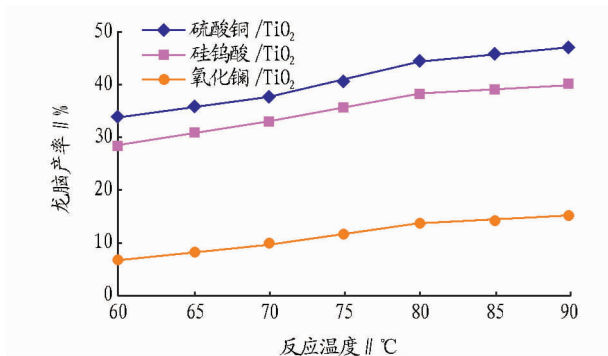


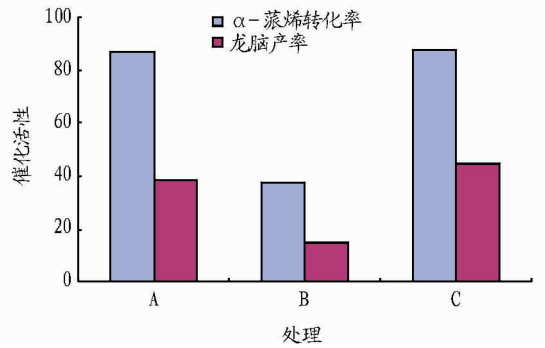
图9 龙脑产率曲线

由此可知,硅钨酸/TiO₂、氧化铜/TiO₂、硫酸铜/TiO₂最佳酯化反应温度为80℃。

2.2.4 硅钨酸/TiO₂、氧化铜/TiO₂、硫酸铜/TiO₂催化活性比较。对硅钨酸/TiO₂、氧化铜/TiO₂、硫酸铜/TiO₂催化剂的最优活性进行比较。由图10可知,硫酸铜/TiO₂催化剂活性最高,氧化铜/TiO₂的催化活性较低,硅钨酸/TiO₂的催化活性介于前面两者中间。

2.2.5 产物GC检测结果分析。将温度为80℃、酯化时间为6h、催化剂为25%负载量的硅钨酸/TiO₂的产品进行GC检测。由表1可知,异龙脑保留时间为4.677min,正龙脑保留时间为4.786min。此外,在不同的保留时间有其他物质出现,除去乙醇峰,可以计算出由硅钨酸/TiO₂为催化剂合成的产品中正龙脑相对含量为50%,异龙脑相对含量为35.57%,正龙脑含量/异龙脑含量为1.41。

将温度为80℃、酯化时间为6h、催化剂为30%负载量的硫酸铜/TiO₂的产品进行GC检测。由表2可知,异龙脑



注:A. 25% 硅钨酸/TiO₂, 80℃, 6h; B. 15% 氧化铜/TiO₂, 80℃, 5h; C. 30% 硫酸铜/TiO₂, 80℃, 6h。

图10 硅钨酸/TiO₂、氧化铜/TiO₂、硫酸铜/TiO₂催化活性比较

保留时间为4.689min,正龙脑保留时间为4.810min。此外,在保留时间为14.682min时,有其他物质出现,除去乙醇峰,可以计算出由硫酸铜/TiO₂为催化剂合成的产品中正龙脑相对含量为53.85%,异龙脑相对含量为22.60%,正龙脑含量/异龙脑含量为2.38。

表1 硅钨酸/TiO₂催化剂催化产品中龙脑的测试结果

峰号	保留时间//min	相对含量//%	物质类型
1	1.000	98.06	乙醇
2	4.042	0.06	-
3	4.099	0.10	-
4	4.677	0.69	异龙脑
5	4.786	0.97	正龙脑
6	5.137	0.05	-
7	14.481	0.07	-

表2 硫酸铜/TiO₂催化剂催化产品中龙脑的测试结果

峰号	保留时间//min	相对含量//%	物质类型
1	1.005	97.92	乙醇
2	4.689	0.47	异龙脑
3	4.810	1.12	正龙脑
4	14.682	0.49	-

与以硅钨酸/TiO₂为催化剂合成的产品相比,以硫酸铜/TiO₂为催化剂合成的产品中不仅正龙脑含量高,而且杂质较少,正龙脑/异龙脑比例较高。综合考虑,硫酸铜/TiO₂在合成冰片的过程中催化性能优于硅钨酸/TiO₂。

3 结论

(1)通过3种催化剂催化 α -蒎烯酯化-皂化合成龙脑,对比其催化效果,发现硫酸铜/TiO₂在最优条件下催化生成龙脑的得率为44.31%,正龙脑相对含量为53.85%,相比传统催化剂催化效果(得率为35%~37%,正龙脑相对含量为40%~45%),其催化效果有明显的提升,硅钨酸/TiO₂在最优条件下催化生成龙脑的得率为38.36%,正龙脑相对含量为50%,与传统催化剂的催化效果相当,但产品中正龙脑相对含量较高。氧化铜/TiO₂催化效果不理想。综合来说,硫酸铜/TiO₂是在合成冰片的中较理想的一种催化剂。

(2)通过3种催化剂催化 α -蒎烯酯化-皂化合成龙脑
(下转第78页)

用自制取土管,在规划好的木板格内取土,并且用烘干法烘干。利用 SUFFER 软件,对各个位置的含水率(图 7)分析。

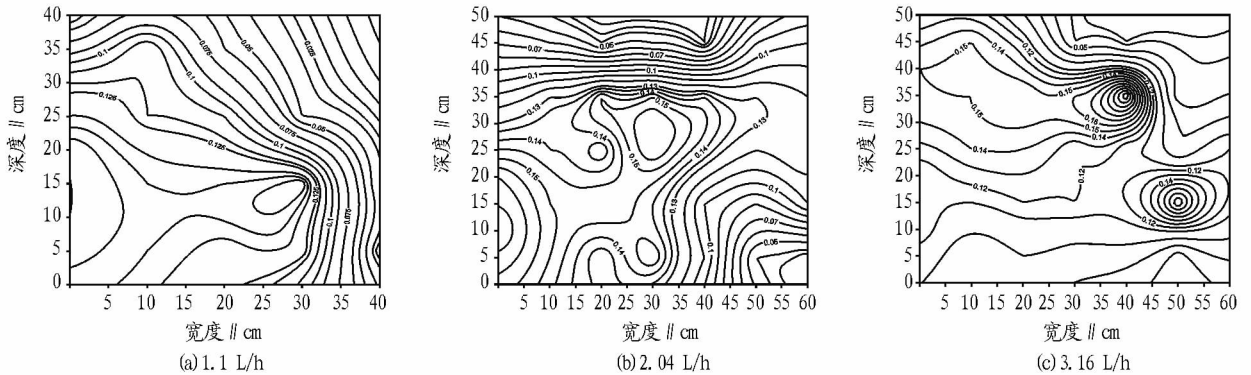


图 7 不同滴头流量灌水结束 24 h 水分分布情况

3 结论

(1) 当滴灌供水的 0 ~ 180 min 内垂直滴头方向上土壤表层水平湿润锋大于沿滴灌带方向距离滴头 10 cm 处土壤表层水平湿润锋的运移距离,并且呈现幂指数函数趋势,随着灌水时间的延长,在 180 ~ 600 min 内两者水平湿润锋运移距离差别并不明显,两者呈直线趋势发展。

(2) 在竖直观测剖面上,在同一灌水历时条件下,在水平湿润锋方面,随着滴头流量的增加,滴头处和距滴头 10 cm 处水平湿润锋运移距离增大的幅度比垂直方向湿润锋运移距离增大的幅度要大,并且都呈对数函数趋势;在竖直湿润锋方面,1.1 L/h 条件下滴头处和距滴头 10 cm 处湿润锋呈幂指数增长,随着流量的增加,2.04 L/h 两者都呈对数函数增长。

(3) 在灌水结束 24 h 时水分再分布过程中,重力势的作用要大于基质势的作用,导致竖直方向湿润锋增大的幅度较水平方向湿润锋增大的幅度要大。

参考文献

- [1] 孙海燕,李明思,王振华,等. 滴灌点源入渗湿润锋影响因子的研究[J]. 灌溉排水学报,2004(3):14-16,27.
- [2] 李明思,康绍忠,孙海燕. 点源滴灌滴头流量与湿润体关系研究[J]. 农业工程学报,2006,22(4):32-35.
- [3] 贾运岗,张富仓,李培岭. 大田滴灌条件下土壤水分运移规律的试验研究[J]. 灌溉排水学报,2007(6):15-18.
- [4] 王超,李援农. 地下滴灌条件下湿润体特性的试验研究[J]. 中国农村水利水电,2011(3):38-40.
- [5] 张振华,蔡焕杰,郭永昌,等. 滴灌土壤湿润体影响因素的实验研究[J]. 农业工程学报,2002,18(2):17-20.
- [6] 张振华,蔡焕杰,杨润亚. 地表滴灌土壤湿润体特征值的经验解[J]. 土壤学报,2004,41(6):870-875.
- [7] SINGH LUBANA P P, NARDA N K. Modelling soil water dynamics under trickle emitters—a review [J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 2001, 78(3):217-232.
- [8] 魏群,费良军. 地表滴灌点源入渗土壤水分运动的模拟研究[J]. 广东水利水电,2012(Z1):7-10.
- [9] 李明思,孙海燕,谢云,等. 滴头流量对土壤湿润体的影响研究[J]. 沈阳农业大学学报,2004,35(5/6):420-422.
- [10] 刘雪芹,范兴科,马甜. 滴灌条件下砂壤土水分运动规律研究[J]. 灌溉排水学报,2006(3):56-59.
- [11] 张林,吴普特,朱德兰,等. 多点源滴灌条件下土壤水分运移模拟试验研究[J]. 排灌机械工程学,2012,30(2):237-243.
- [12] 薛丽,谌小维,樊宏孝,等. 冰片对长时连续作业大鼠前额叶皮层单胺类递质水平的影响[J]. 第三军医大学学报,2006,28(18):1867-1869.
- [13] 谭锐权,陈庆之. 直接催化水合法合成龙脑[J]. 林产化学与工业,1988,8(3):4-8.
- [14] 陈玉湘. 一步法合成正龙脑的反应机理及主要影响因素[J]. 湖南林业科技,2002,29(2):28-29.
- [15] 刘永根,邓志红,杨义文,等. 合成外型龙脑的新方法[J]. 江西师范大学学报:自然科学版,2004,28(3):193-195.
- [16] 陈慧宗,刘显亮,徐景士,等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸催化合成冰片的研究[J]. 江西师范大学学报:自然科学版,2002,26(4):363-365.
- [17] 陈慧宗,刘永根,杨义文,等. 龙脑合成方法的改进[J]. 应用化学,2005,22(5):563-565.
- [18] 赵鹏,王宁辉,曾明荣,等. 碱金属/THF 体系不对称还原樟脑制备右旋龙脑[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2010,31(6):671-673.
- [19] 陈尚和,江美玉,黄兴. 钼钛基复合催化剂在合成龙脑生产中的应用[J]. 生物质化学工程,2010,44(3):36-39.
- [20] 刘福生. 合成冰片研究[J]. 精细化工,1994,11(5):45-49.
- [21] 张麟华,陈庆之. 龙脑化学发展[J]. 有机化学,1984(2):85-86.
- [22] 杜迎春,郭金宝. 负载杂多酸催化剂的表征及催化合成乙酸正丁酯的研究[J]. 石油炼制与化工,2007,38(7):34-39.

(上接第 12 页)

脑,可以确定它们各自的最佳反应条件,其中以硅钨酸/ TiO_2 为催化剂反应最佳条件为:催化剂负载量 25%,反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 6 h。以硫酸铜/ TiO_2 为催化剂反应最佳条件为:催化剂负载量 30%,反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 6 h。以氧化镧/ TiO_2 为催化剂反应最佳条件为:催化剂负载量 15%,反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 5 h。

参考文献

- [1] 赵振东,刘先章. 松节油的精细化学利用(II)—松节油合成日化香料(上)[J]. 生物质化学工程,2001,35(2):41-46.
- [2] 白云. 从松节油制得的食用香料概况[J]. 中国食品添加剂,2006(4):133-135.
- [3] RENE E G, ERICA L C, GRAHAM A R J. (+) - And (-) - bomeol: efficacious positive modulators of GABA action at human recombinant $\alpha 1\beta 2\gamma 2$ L GABA(A) receptors [J]. Biochemical Pharmacology, 2005, 69(7):1101-1111.
- [4] 范晓丹,丘泰球,苏健裕. 龙脑制备方法及其药理药效研究进展[J]. 林产化学与工业,2011,31(5):123-126.